

4 5

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年11月29日

出願番号

Application Number:

特願2000-363511

出願人

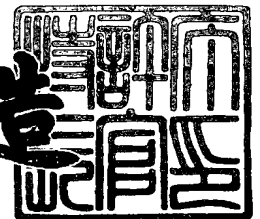
Applicant(s):

戸田工業株式会社

2001年12月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3108184

【書類名】	特許願
【整理番号】	F1069
【あて先】	特許庁長官殿
【発明者】	
【住所又は居所】	山口県小野田市新沖1丁目1番1号 戸田工業株式会社 小野田工場内
【氏名】	前田 英明
【発明者】	
【住所又は居所】	山口県小野田市新沖1丁目1番1号 戸田工業株式会社 小野田工場内
【氏名】	藤野 昌市
【発明者】	
【住所又は居所】	山口県小野田市新沖1丁目1番1号 戸田工業株式会社 小野田工場内
【氏名】	畑谷 光昭
【発明者】	
【住所又は居所】	山口県小野田市新沖1丁目1番1号 戸田工業株式会社 小野田工場内
【氏名】	渡邊 浩康
【発明者】	
【住所又は居所】	山口県小野田市新沖1丁目1番1号 戸田工業株式会社 小野田工場内
【氏名】	杉山 典幹
【発明者】	
【住所又は居所】	山口県小野田市新沖1丁目1番1号 戸田工業株式会社 小野田工場内
【氏名】	貞村 英昭
【特許出願人】	
【識別番号】	000166443

【氏名又は名称】 戸田工業株式会社

【代表者】 戸田 俊行

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001029

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プールの可否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質二次電池用正極活物質及びその製造法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成が $\text{LiCo}_{(1-x-y)}\text{Mn}_x\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($0.008 \leq x \leq 0.18$, $0 \leq y \leq 0.18$) であり、c軸の格子定数が $14.085 \sim 14.150 \text{ \AA}$ であり、平均粒子径が $0.1 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であることを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項2】 コバルト塩とマンガン塩又はマンガン塩及びマグネシウム塩とを含有する溶液をアルカリ水溶液により中和し、次いで、酸化反応を行ってマンガン又はマンガン及びマグネシウムを含有するコバルト酸化物を得、該コバルト酸化物とリチウム化合物とを混合し、該混合物を熱処理することを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、二次電池としての初期放電容量を維持し、且つ、高温下での充放電サイクル特性が改善された非水電解質二次電池を得ることができる正極活物質を提供する。

【0002】

【従来の技術】

近年、AV機器やパソコン等の電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要求が高くなっている。このような状況下において、充放電電圧が高く、充放電容量も大きいという長所を有するリチウムイオン二次電池が注目されている。

【0003】

従来、4V級の電圧をもつ高エネルギー型のリチウムイオン二次電池に有用な正極活物質としては、スピネル型構造の LiMn_2O_4 、ジグザグ層状構造の LiMnO_2 、層状岩塩型構造の LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 、 Li

NiO_2 等が一般的に知られており、なかでも LiCoO_2 を用いたリチウムイオン二次電池は高い充放電電圧と充放電容量を有する点で優れているが、更なる特性改善が求められている。

【0004】

即ち、 LiCoO_2 を用いたリチウムイオン二次電池は充放電の繰り返しを行うと放電容量が低下する傾向があり、この原因は、リチウムイオンの脱挿入反応の際に LiCoO_2 の格子が収縮・膨張することによって LiCoO_2 の結晶構造が崩壊し、充放電サイクル特性の劣化につながっているものと推定されている。

【0005】

ノートパソコンなど二次電池で作動する装置はその使用に伴って高温になるため、高温下での充放電サイクル特性に優れた二次電池が要求されている。

【0006】

また、 LiCoO_2 を用いた二次電池は高い電圧で作動させることができるが、高電圧のため電解液との反応が起こりやすく、充放電サイクル特性が低下しやすい。

【0007】

そこで、高温下での充放電サイクル特性に優れた二次電池が製造できる LiCoO_2 が要求されている。

【0008】

従来、結晶構造の安定化などの諸特性改善のために、コバルト酸リチウム粒子粉末にマンガンを含有させる方法（特公平7-32017号公報、特開平4-28162号公報）やマグネシウムを含有させる方法（特開平6-168722号公報、特開平11-102704号公報、特開2000-11993号公報、特開2000-123834号公報）、湿式法によってマンガン又はマグネシウムを混合させる方法（特開平10-1316号公報、特開平11-67205号公報）及びコバルト酸リチウムの格子定数を制御することによって特性を向上させる方法（特開平6-181062号公報）等が知られている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

前記諸特性を満たす正極活物質は現在最も要求されているところであるが、未だ得られていない。

【0010】

即ち、前出特公平7-32017号公報、特開平4-28162号公報、特開平6-168722号公報、特開平11-102704号公報、特開2000-11993号公報及び特開2000-123834号公報には、コバルト化合物、リチウム化合物及びマンガン又はマグネシウムとを乾式で混合させて、マンガン又はマグネシウムを含有するコバルト酸リチウム粒子粉末を得ることが記載されているが、マンガン又はマグネシウムの組成分布が不均一になり、リチウムイオンの脱挿入反応に伴い結晶構造の収縮膨張が起こり結晶格子が崩壊しやすく、これらを用いた二次電池は高温下での充放電サイクル特性に優れるとは言い難いものである。

【0011】

また、前出特開平10-1316号公報には、コバルト化合物と、マンガン又はマグネシウムを水酸化リチウム水溶液中に分散させて、加熱処理を行ってコバルト酸リチウム粒子を得る製造法が記載されているが、水熱処理を行う必要があり工業的とは言い難いものである。

【0012】

また、前出特開平11-67205号公報には、リチウム、コバルト及びマンガンの各水溶性塩とクエン酸とを溶液状態で混合した後、溶媒を除去してゲル化し、得られたゲルを乾燥し、焼成してコバルト酸リチウム粒子粉末を得る製造法が記載されているが、得られるコバルト酸リチウム粒子粉末は、BET比表面積値が大きく、電解液との反応性が増加するため好ましくない。

【0013】

また、前出特開平6-181062号公報には、c軸の格子定数が14.05Å以上であるコバルト酸リチウムが記載されているが、これを用いた二次電池はMn、Mgを含有させた場合と比較して高温下での充放電サイクル特性の改善効果が小さい。

【0014】

そこで、本発明は、初期放電容量に優れ、且つ、高温下での充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池用正極活物質を提供することを技術的課題とする。

【0015】

【課題を解決する為の手段】

前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

【0016】

即ち、本発明は、組成が $\text{LiCo}_{(1-x-y)}\text{Mn}_x\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($0.008 \leq x \leq 0.18$, $0 \leq y \leq 0.18$) であり、c軸の格子定数が $14.085 \sim 14.150 \text{ \AA}$ であり、平均粒子径が $0.1 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であることを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質である。

【0017】

また、本発明は、コバルト塩とマンガン塩又はマンガン塩及びマグネシウム塩とを含有する溶液をアルカリ水溶液により中和し、次いで、酸化反応を行ってマンガン又はマンガン及びマグネシウムを含有するコバルト酸化物を得、該コバルト酸化物とリチウム化合物とを混合し、該混合物を熱処理することを特徴とする前記非水電解質二次電池用正極活物質の製造法である。

【0018】

本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。

【0019】

先ず、本発明に係る正極活物質について述べる。

【0020】

本発明に係る正極活物質は、マンガン又はマンガン及びマグネシウムを含有するコバルト酸リチウム粒子粉末であり、組成を $\text{LiCo}_{(1-x-y)}\text{Mn}_x\text{Mg}_y\text{O}_2$ とした場合に、マンガン含有量 x は $0.008 \sim 0.18$ である。 0.008 未満の場合は高温下での充放電サイクル特性に対する効果が小さく、 0.18 を超える場合には初期放電容量が著しく低下する。好ましくは $0.01 \sim 0.15$ である。また、マンガンの同時にマグネシウムを含有させることによって

伝導性が向上し容量を増加させることができる。マグネシウム含有量 y は0～0.18である。0.18を超える場合には、容量増加の効果が小さい。好ましくは0.01～0.15である。

【0021】

本発明に係る正極活物質の格子定数は c 軸が14.085～14.150Åである。 c 軸の格子定数が14.085Å未満の場合には、リチウムイオンの脱挿入反応に伴う格子の収縮・膨張が顕著になり、高温下での充放電サイクル特性が低下する。マンガンの置換量を増加させることによって14.150Åを超える正極活物質を得ることができるが、初期放電容量も低下することになるため好ましくない。また、 a 軸は2.81～2.83Åであることが好ましい。

【0022】

本発明に係る正極活物質の平均粒子径は0.1～5.0 μm が好ましい。平均粒子径が0.1 μm 未満の場合には、充填密度の低下や電解液との反応性が増加するため好ましくない。5.0 μm を超える場合には、工業的に生産することが困難となる。

【0023】

本発明に係る正極活物質のBET比表面積は0.1～2.5 m^2/g が好ましい。BET比表面積値が0.1 m^2/g 未満の場合には、工業的に生産することが困難となる。2.5 m^2/g を超える場合には充填密度の低下や電解液との反応性が増加するため好ましくない。

【0024】

本発明に係る正極活物質の結晶子サイズは、400～1200Åであることが好ましい。

【0025】

次に、本発明に係る正極活物質の製造法について述べる。

【0026】

本発明に係る正極活物質は、マンガン又はマンガン及びマグネシウムを含有するコバルト酸化物とリチウム化合物を混合して、熱処理することで得られる。

【0027】

マンガン又はマンガン及びマグネシウムを含有するコバルト酸化物は、コバルト塩を溶解した水溶液にマンガン塩水溶液又はマンガン塩及びマグネシウム塩の水溶液を添加して混合溶液とし、該混合溶液にアルカリを加えて中和反応を行った後、酸化反応を行って得ることができる。

【0028】

アルカリ種としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア等の水溶液を用いることができ、水酸化ナトリウム水溶液、炭酸ナトリウム水溶液及びこれらの混合溶液を用いるのが好ましい。

【0029】

マンガン塩の添加量は、コバルトに対して0.1～20mol%であり、好ましくは2～18mol%である。また、マグネシウムの添加量はコバルトに対して0.1～20mol%であり、好ましくは1～18mol%である。

【0030】

中和反応に用いるアルカリ量は、含有する全金属塩の中和分に対して当量比1.0～1.2を添加することが好ましい。

【0031】

酸化反応は、酸素含有ガスを通気することによって行う。反応温度は30℃以上が好ましく、より好ましくは30～95℃である。反応時間は5～20時間行うことが好ましい。

【0032】

マンガン又はマンガン及びマグネシウムを含有するコバルト酸化物は、平均粒子径が0.01～1.0 μm 、BET比表面積値が0.5～50 m^2/g であることが好ましく、より好ましくは10～40 m^2/g である。

【0033】

前記マンガン又はマンガン及びマグネシウムを含有するコバルト酸化物は、コバルトとマンガン又はマンガン及びマグネシウムとが原子レベルで均一に分布しているため、リチウム化合物と混合し熱処理を行った場合、均一にコバルトサイトに置換することが可能となる。

【0034】

前記マンガン又はマンガン及びマグネシウムを含有するコバルト酸化物とリチウム化合物とを混合して、熱処理を行う。

【0035】

マンガン又はマンガン及びマグネシウムを含有するコバルト酸化物とリチウム化合物との混合は、均一に混合することができれば乾式、湿式のどちらでもよい。

【0036】

リチウムの混合比は、コバルト及びマンガンに対してモル比で0.95～1.05であることが好ましい。

【0037】

熱処理温度は、高温規則相である LiCoO_2 が生成する $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ であることが好ましい。 600°C 以下の場合には擬スピネル構造を有する低温相である LiCoO_2 が生成し、 900°C 以上の場合にはリチウムとコバルトの位置がランダムである高温不規則相の LiCoO_2 が生成する。

【0038】

本発明に係る正極活物質を用いて正極を製造する場合には、常法に従って、導電剤と結着剤とを添加混合する。導電剤としてはアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等が好ましく、結着剤としてはポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等が好ましい。

【0039】

本発明に係る正極活物質を用いて二次電池を製造する場合には、前記正極、負極及び電解質から構成される。

【0040】

負極活物質としては、リチウム金属、リチウム／アルミニウム合金、リチウム／スズ合金、グラファイトや黒鉛等を用いることができる。

【0041】

また、電解液の溶媒としては、炭酸エチレンと炭酸ジエチルとの組み合わせ以外に、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル等のカーボネート類やジメトキシエタン等のエーテル類の少なくとも1種類を含む有機溶媒を用いることができる。

【0042】

さらに、電解質としては、六フッ化リン酸リチウム以外に、過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム等のリチウム塩の少なくとも1種類を前記溶媒に溶解して用いることができる。

【0043】

本発明に係る正極活物質を用いて製造した二次電池は、初期放電容量が140～150mAh/g、60℃での50サイクル後の容量維持率が95%以上である。

【0044】

【発明の実施の形態】

本発明の代表的な実施の形態は、次の通りである。

【0045】

正極活物質の同定は、粉末X線回折（RIGAKU Cu-K α 40kV 40mA）を用いた。また、該粉末X線回折の各々の回折ピークから格子定数を計算した。

【0046】

正極活物質の結晶子サイズは、前記粉末X線回折の各々の回折ピークから計算した。

【0047】

また、元素分析にはプラズマ発光分析装置（セイコー電子工業製 SPS4000）を用いた。

【0048】

正極活物質の電池特性は、下記製造法によって正極、負極及び電解液を調製しコイン型の電池セルを作製して評価した。

【0049】

<正極の作製>

正極活物質と導電剤であるアセチレンブラック及び結着剤のポリフッ化ビニリデンを重量比で85：10：5となるように精秤し、乳鉢で十分に混合してからN-メチル-2-ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーを調製した。次に、

このスラリーを集電体のアルミニウム箔に $150\text{ }\mu\text{m}$ の膜厚で塗布し、 150°C で真空乾燥してから $\phi 16\text{ mm}$ の円板状に打ち抜き正極板とした。

【0050】

<負極の作製>

金属リチウム箔を $\phi 16\text{ mm}$ の円板状に打ち抜いて負極を作製した。

【0051】

<電解液の調製>

炭酸エチレンと炭酸ジエチルとの体積比 $50:50$ の混合溶液に電解質として六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 1 mol/l リットル混合して電解液とした。

【0052】

<コイン型電池セルの組み立て>

アルゴン雰囲気グローブボックス中で SUS 316 製のケースを用い、前記正極と負極の間にポリプロピレン製のセパレータを介し、さらに電解液を注入して CR 2032 型のコイン電池を作製した。

【0053】

<電池評価>

前記コイン型電池を用いて、二次電池の充放電試験を行った。測定条件は、 60°C の温度下で、正極に対する電流密度を 0.2 mA/cm^2 とし、カットオフ電圧が 3.0 V から 4.25 V の間で充放電を繰り返した。

【0054】

<正極活物質の製造>

0.5 mol/l のコバルトを含有する水溶液 5800 ml に、硫酸マンガン 87.6 ml (コバルトに対して $5\text{ mol}\%$) を添加し、更に、コバルト及びマンガンの中和分に対して 1.05 当量の水酸化ナトリウム水溶液を添加し中和反応させた。次いで、空気を吹き込みながら 90°C で 8 時間酸化反応を行ってマンガン含有コバルト酸化物 96.3 g を得た。得られたマンガン含有コバルト酸化物は、 Co_3O_4 であって、 Mn 含有量が $5\text{ mol}\%$ 、平均粒子径が $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 、BET 比表面積値が $23\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0055】

前記マンガン含有コバルト酸化物とリチウム化合物とを、リチウム／（コバルト＋マンガン）のモル比が1.03となるよう所定量を十分混合し、混合粉を酸化雰囲気下、900℃で10時間焼成してマンガン含有コバルト酸リチウム粒子粉末を得た。

【0056】

得られたマンガン含有コバルト酸リチウム粒子粉末は、平均粒子径1 μ m、BET比表面積値は0.6m²/g、格子定数a軸長が2.82Å、c軸長が14.10Å、結晶子サイズは642Åであった。Mn含有量はLiCo_{1-x}Mn_xO₂とした場合にxが0.049であった。

【0057】

ここに得たマンガン含有コバルト酸リチウム粒子粉末を用いて作製したコイン型電池は、初期放電容量が150mAh/g、60℃での50サイクル後の容量維持率が97%/50cycleであった。

【0058】

【作用】

本発明において最も重要な点は、マンガン又はマンガン及びマグネシウムを含有するコバルト酸リチウム粒子粉末からなる正極活物質を用いた二次電池は、二次電池としての初期放電容量を維持し、しかも、高温下での充放電サイクル特性に優れるという点である。

【0059】

初期放電容量を維持できるのは、本来のLiCoO₂が有する初期放電容量を低下させない範囲でマンガン、マグネシウムを含有させたことによる。

【0060】

正極活物質のc軸の格子定数が大きいのは、湿式酸化反応によりマンガン又はマンガン及びマグネシウムをコバルト酸化物中に含有させるので、原子レベルでコバルトとマンガン又はマグネシウムが均一に分布し、該コバルト酸化物を用いて得られる正極活物質は、マンガン及びマグネシウムがコバルトサイトに均一に置換することによるものと本発明者は推定している。

【0061】

また、c軸の格子定数があらかじめ大きいので、リチウムイオンの脱挿入反応が容易に行われ、リチウムイオンの脱挿入反応に伴う結晶構造のc軸方向の収縮膨張による格子の崩壊を抑制することができるので、高温下での充放電サイクル特性も優れるものと推定している。

【0062】

殊に、マグネシウムを含有させることで $\text{Li}(\text{Co}^{3+}_{1-x-y}\text{Mn}^{4+}_x\text{Mg}^{2+}_y)\text{O}_2$ になり、c軸が増加した状態で伝導度が増加し、過電圧が小さくなり放電容量を増加させることができる。

【0063】

一方、リチウム化合物、コバルト化合物及びマンガン又はマグネシウムを乾式混合し仮焼した場合には、マンガン又はマグネシウムの組成分布が不均一となり、本発明の効果は得られない。

【0064】

【実施例】

次に、実施例並びに比較例を挙げる。

【0065】

実施例1～5、比較例1～5

マンガン、マグネシウムの含有量を種々変化させた以外は前記発明の実施の形態と同様にして正極活物質を製造し、次いで、該正極活物質を用いてコイン型電池を製造した。

【0066】

得られた正極活物質の諸特性及びコイン型電池の電池特性を表1に示す。

【0067】

なお、比較例5は各原料を乾式法により混合し、焼成して得たものである。

【0068】

【表 1】

	正極活物質の諸特性					
	Mn含有量 X	Mg含有量 Y	格子定数(Å)		粒子 サイズ (μm)	初期 放電容量 ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)
			a軸	c軸		
実施例 1	0.01	0	2.817	14.085	1.0	149.8
実施例 2	0.15	0	2.817	14.150	0.5	140.2
実施例 3	0.01	0.01	2.817	14.089	0.5	147.8
実施例 4	0.025	0.025	2.819	14.095	0.5	145.1
実施例 5	0.05	0.05	2.819	14.105	0.5	148.3
比較例 1	0	0	2.817	14.052	3.0	149.5
比較例 2	0.005	0	2.817	14.084	1.0	149.2
比較例 3	0.2	0	2.817	14.167	0.5	131.1
比較例 4	0	0.05	2.819	14.072	3.0	147.8
比較例 5	0.05	0	2.817	14.075	7.0	148.4
						50サイクル後の 容量維持率 (%/50cy)
						95
						97
						95
						96
						98
						85
						87
						88
						86
						84

【0069】

本発明に係る正極活物質を用いて作製したコイン型電池は、初期放電容量140～150mAh/gを有し、60℃での50サイクル後の容量維持率が95%以上と高いレベルにある。

【0070】

また、比較例に示す通り、Mn含有量xが0.008以下の場合ではその効果は十分ではなく、0.18以上では初期放電容量が低下しすぎてしまう。また、Mgのみ含有した場合、各元素を乾式法により混合して含有した場合では、高温下での充放電サイクル特性の改善効果が見られない。

【0071】

【発明の効果】

本発明に係る正極活物質を用いれば、二次電池としての初期放電容量を維持し

、且つ、高温下での充放電サイクル特性が改善された非水電解質二次電池を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、二次電池としての初期放電容量を維持し、且つ、高温下での充放電サイクル特性が改善された非水電解質二次電池を得ることができる正極活物質を提供する。

【解決手段】 組成が $\text{LiCo}_{(1-x-y)}\text{Mn}_x\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($0.008 \leq x \leq 0.18$, $0 \leq y \leq 0.18$) であり、c軸の格子定数が $14.085 \sim 14.150 \text{ \AA}$ であり、平均粒子径が $0.1 \sim 5.0 \mu\text{m}$ である非水電解質二次電池用正極活物質は、コバルト塩とマンガン塩又はマンガン塩及びマグネシウム塩とを含有する溶液をアルカリ水溶液により中和し、次いで、酸化反応を行ってマンガン又はマンガン及びマグネシウムを含有するコバルト酸化物を得、該コバルト酸化物とリチウム化合物とを混合し、該混合物を熱処理して得る。

特 2000-363511

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-363511
受付番号	50001539033
書類名	特許願
担当官	角田 芳生 1918
作成日	平成12年12月 4日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年11月29日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000166443]

1. 変更年月日 2000年 4月17日

[変更理由] 住所変更

住 所 広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号

氏 名 戸田工業株式会社